

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-148277

(43)Date of publication of application : 05.07.1986

(51)Int.Cl.

C09J 3/14

(21)Application number : 59-269647

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KŌ

(22)Date of filing : 22.12.1984

(72)Inventor : HOSAKA KAZUHIKO
TAGUCHI KOICHI
IWATA KINPEI

(54) ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an adhesive composition containing a specific polymerizable monomer, a soluble polyester resin, an organic peroxide and a reducing agent, and having excellent peel strength to various adherends such as plastic film, metallic foil, paper, cloth, etc., and high softness and durability.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) a polymerizable monomer of formula [R1 and Rd2 are H or methyl; R3 is H, 1W4C alkyl, or (1W4C alkyl- substituted) phenyl; n is 24W27] [preferably a monomer mixture containing 40W80(wt)% polymerizable substance having unsaturated double bond in the molecule and containing 10W40% GA monomer such as methoxydiethylene glycol (meth)acrylate, etc.], (B) a soluble polyester resin (preferably a resin composed of a dibasic acid and a glycol and having a molecular weight of 5,000W25,000), (C) an organic peroxide (e.g. benzoyl peroxide) and (D) a reducing agent (e.g. triethylamine). The amounts of the components A, B, C and D are preferably 10W60%, 10W50%, 1W10% and 0.1W10%, respectively.

 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\frac{1}{2}\text{OPr}$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-148277

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月5日

C 09 J 3/14

7102-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 11 頁)

⑮ 発明の名称 接着剤組成物

⑯ 特 願 昭59-269647

⑰ 出 願 昭59(1984)12月22日

⑱ 発 明 者	保 坂	和 彦	浜川市中村1135番地	電気化学工業株式会社浜川工場内
⑲ 発 明 者	田 口	広 一	浜川市中村1135番地	電気化学工業株式会社浜川工場内
⑲ 発 明 者	岩 田	金 平	浜川市中村1135番地	電気化学工業株式会社浜川工場内
⑳ 出 願 人	電気化学工業株式会社		東京都千代田区有楽町1丁目4番1号	

明 細 書

1. 発明の名称 接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

一般式 $\text{CH}_2 = \text{CR}_1 - \text{CO} - \text{COCH}_2\text{CHR}_2 \rightarrow n \text{OR}_3$ (但し R_1 および R_2 は水素またはメチル基、 R_3 は水素または1~4個の炭素原子を有するアルキル基、またはフェニル基、または炭素数1~4個のアルキル置換基を有するフェニル基、 n は2~27の整数を表わす) で示される重合性モノマー、可溶性ポリエステル樹脂、有機過酸化物および還元剤を含むことを特徴とする接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はプラスチックフィルム、金属箔、紙、布など各種被着体に対する剥離強度に優れ、柔軟性かつ耐久性の良好な接着剤組成物に関する。

(従来の技術)

従来接着剤は、被着体の材質および用途により、各種の接着剤、例えば有機溶剤型接着剤、水性型接着剤、無溶剤型接着剤などがその目的に合うよう使用されている。

有機溶剤型および水性型接着剤などの溶媒を含む接着剤は、紙または布などのような溶媒が浸透あるいは揮散により除かれる被着体に対しては使用可能であるが、プラスチックフィルム、金属箔などのような溶媒を通さない、あるいは揮散不可能な被着体に対しては使用不可能である。従ってこれら溶媒を通さない被着体の組み合わせに対しては溶媒を揮散させた後、ヒートシール接着を行うか、または無溶剤型接着剤が使用される。

例えば比較的接着性の悪いポリエステルフィル

ム、アルミ箔などに対して接着性のあるものとして、線状飽和ポリエステル樹脂を溶媒に溶かして接着剤として使用する事が知られている（特公開52-15092）。このものは、接着剤を被着体に塗布した後、溶媒を揮散させ、その後ヒートシールすることにより接着されるものであるが、このようにして接着されたポリエステルフィルム／ポリエステルフィルム、アルミ箔／アルミ箔の剥離強度は、それぞれ最大でも603 g/cm、615 g/cmしかなく、十分な接着性能を有しているとはいえない。

また同様にクロロプレンゴムを溶媒に溶かした接着剤も、ポリエステルフィルム、アルミ箔などの接着に使用されるが、一般的にはこれらポリエステルフィルム、アルミ箔などと、布、紙の様な溶媒が揮散する被着体との組み合わせに使用され、ポリエステルフィルム／ポリエステルフィルム、アルミ箔／アルミ箔のような組み合わせには使用されない。

一方、無溶剤型接着剤としては、二液反応型エ

ポキシ系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ホットメルト型接着剤、反応型アクリル系接着剤などが知られている。

これら接着剤のうち、反応型アクリル系接着剤は硬化剤として、有機過酸化物、還元剤を使用することにより、室温で反応し、数分から数十分でハンドリング可能な強度を示すことや、空気と接触するはみ出し部分も硬化し、接着性も剪断、衝撃、剥離強度に優れることなどから近年急激な伸びを示している。

これら反応型アクリル系接着剤には特公開54-28178で示されるようなメタクリル酸アルキルエステル、2-ビドロキシアルキルメタクリレートとを併用し、これにブタジエン系エラストマー、ハイドロパーオキサイド等を加えた溶液をレドックス触媒の還元成分と接触又は混合して硬化させるアクリル系接着剤、あるいは特公開56-9954に示されるようなアクリル系モノマーとトリス（ジメチルアミノメチル）フェノールを含み、粘度などの作業性を調節するためのポリエ

3

ステル樹脂、還元剤等を加えた溶液とハイドロパーオキサイドを含むアクセラレーターとを接触させ、硬化させるアクリル系接着剤などが知られている。

しかしながら、これらの反応型接着剤の目的とするところは、主に金属の接着を対象としたものであり、金属に対する接着性が強いと同時に、その硬化物が硬いという性質を有している。そのため、本発明の目的とするプラスチックフィルム、金属箔、布、紙などのような柔軟性に富む被着体を接着し、その接着物を折り曲げると、接着剤層が硬いため、接着剤層が折れてしまい、実用面に於て大きな問題となる。しかも、これら接着剤をポリエステルフィルム、アルミ箔などの接着に使用し、剥離強度を測定した場合、接着剤層の凝集力が強く、被着体に対する付着力が弱いため、ポリエステルフィルム、アルミ箔面からの界面剥離となり、十分な接着強度が得られないなどの欠点を有している。

以上述べた様に、従来知られている接着剤では

4

一種類の接着剤で各種被着体の接着が可能で、しかも室温下に於て数分から数十分で強度を示す作業性良好な接着剤のないのが実情である。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明の接着剤組成物は以下に述べるような、従来の接着剤の欠点を改良するものである。

- (1) 従来の接着剤は、プラスチックフィルム、金属箔、紙、布など材質の異なる被着体を一種類の接着剤で接着するのは困難であったが、本発明の接着剤組成物は一種類の接着剤でこれら各種の被着体を接着可能とするものであり、特に従来の接着剤では十分な剥離強度の得られなかった、ポリエステルフィルム、アルミ箔に対して、非常に優れた剥離強度を示すものである。
- (2) 従来の反応型アクリル系接着剤は、金属接着をその主な目的としていたため硬化した接着剤層は非常に硬いものであるが、本発明の接着剤組成物は、非常に柔軟性に富む硬化物を与えるものである。
- (3) 従来、プラスチックフィルム、金属箔、紙、

5

6

布などの各種被着体に対し一種類の接着剤で接着しようとする場合は、ゴム系溶剤型接着剤が使用されるが、ゴム系接着剤は、耐熱劣化性、耐湿性などの耐久性が悪いという欠点があったが、本発明の接着剤組成物はこれら耐久性に非常に優れたものである。

- (4) ゴム系接着剤は従来知られている接着剤の中では一種類の接着剤で各種被着体を接着できるという面はあるが、接着するまでに数時間から、数十時間かかり、作業スピードに問題があった。本発明の接着剤組成物は、これら欠点を全て解決し、各種被着体を一種類の接着剤で接着可能とし、しかも室温下に於て、数分から数十分で接着できる非常に作業性の良好な接着剤である。
(問題点を解決するための手段)

本発明者は前記問題点を改良するため鋭意検討した結果、従来のゴム系溶剤型接着剤、あるいは、反応型アクリル系接着剤などではとうてい得られなかった優れた接着性能、作業性を示す接着剤組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

スチックフィルム、金属箔、紙、布などの各種被着体に対して優れた剥離強度、耐久性を示し、中でも従来接着の困難であったポリエステルフィルム、アルミ箔などに対して格段に優れた接着性を示す。更に従来のゴム系接着剤などではとうてい無理な被着体の組み合わせでも接着可能であり、その作業性も室温下数分から数十分で硬化可能なため非常に良好である。

前記のとおり本発明はG Aモノマーを重合成分とするアクリル系接着剤組成物であるが、重合性物質としてG Aモノマーのみでもよいが、組成物が硬化したとき、表面の粘着が残留するのを改良するために、その他のモノマーやオリゴマーなどの重合性物質を含むことが好ましい。又、前記一般式において、 n が比較的大きいときG Aモノマーは常温で固体状であるが、その他の重合性物質を併用することにより、その重合性物質にG Aモノマーが溶解し、そしてポリエステル樹脂も溶解するので、好ましい接着剤組成物が得られる。

本発明の接着剤組成物の好ましい実施態様を示

即ち、本発明の接着剤組成物は一般式

$\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{CO}(\text{COCH}_2\text{CHR}_2)_n\text{OR}_3$ (但し R_1 、および R_2 は水素またはメチル基、 R_3 は水素または1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基、または炭素数1～4個のアルキル置換基を有するフェニル基、 n は2～27の整数を表わす。)で示される重合性モノマー(以下このモノマーをG Aモノマーと略記する)、可溶性ポリエステル樹脂、有機過酸化物および還元剤を含むことを特徴とする。

この接着剤組成物は速硬化性で、プラスチックフィルム、金属箔、紙、布など各種被着体を一種類の接着剤で接着可能なうえ、剥離強度に優れ、しかも柔軟性かつ耐久性の良好である。

本発明の組成物において最大の特徴点は、重合性物質として前記一般式で示されるG Aモノマーと、可溶性ポリエステル樹脂を使用する点にあり、そのため本発明の接着剤組成物は、従来の反応型アクリル系接着剤ではとうてい考えられなかった、非常に柔軟性に富む硬化物を形成し、しかもブラ

すと、

- (A) 分子内に少なくとも一個の不飽和二重結合を有する重合性物質を20～94重量%、特に好ましくは40～80重量%含み、全重合性物質中、一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{CO}(\text{COCH}_2\text{CHR}_2)_n\text{OR}_3$ (但し、 R_1 、および R_2 は水素またはメチル基、 R_3 は水素または1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基、または炭素数1～4個のアルキル置換基を有するフェニル基、 n は2～27の整数を表わす。以下このモノマーをG Aモノマーと略記する)で示されるモノマーを5～70重量%、特に好ましくは10～60重量%、
(B) 前記重合性モノマーに可溶なポリエステル樹脂5～60重量%、特に好ましくは10～50重量%、
(C) 有機過酸化物0.1～20重量%、特に好ましくは1.0～10重量%、
(D) 前記有機過酸化物と接触して、ラジカルを発生し得る還元剤0.05～1.5重量%、特に好ま

しくは0.1～1.0重量%、
のA、B、CおよびD4成分を含み、有機過酸化
物と還元剤を接触させることにより、室温下に於
て数分から数十分で硬化し、従来のアクリル系反
応型接着剤の技術ではとうてい考えられなかった
柔軟性の有る硬化物を作り、しかもプラスチック
フィルム、金属箔、紙、布などに対して、優れた
剥離強度を示すものである。

この実施態様において、(A)成分としては分
子内に少なくとも一個の不飽和二重結合を有する
重合性物質を20～94重量%、特に好ましくは
40～80重量%含み、この重合性物質中、GA
モノマーを5～70重量%、特に好ましくは10
～60重量%を含む。

GAモノマーの含有率が70重量%より多くな
ると、反応により生じた硬化物が粘着を帯び柔
かくなり過ぎ、逆に接着強度が弱くなる。5重量
%より少ない場合にはプラスチックフィルム、金
属箔に対する接着力が弱い。GAモノマー中のR₁
がアルキル基、またはアルキル置換基を有するフ

ェニル基の場合、アルキル基の炭素数は1～4で
あり、5以上になると硬化物が柔らかくなり、充
分な接着強度が得られない。またnは2～27の
範囲であり、これ以上になると接着性が悪くな
ると同時に最終配合物の粘度が高くなり、作業性
が悪くなる。n数は一定の純正物である必要は
なく、n数の異なる前記構造のモノマーの混合
したもので平均n数が27以下であれば本発明の
目的を達成しうる。

以上述べた前記構造のGAモノマーとしては、
例えば、メトキシジエチレングリコール(メタ)
アクリレート、メトキシテトラエチレングリ
コール(メタ)アクリレート、n=27までのメ
トキシポリエチレングリコール(メタ)アクリ
レート、以下n数が前記範囲に含まれるポリ
エチレングリコール(メタ)アクリレート、フ
ェノキシポリエチレングリコール(メタ)ア
クリレート、ポリプロピレングリコール(メ
タ)アクリレートなどがあげられる。これら
GAモノマーは単独、またはその他の重合性
物質と併用しても良く、前記GA

11

モノマーの使用比率が上記範囲であれば、本
発明の目的を達成し得る。

前記GAモノマー以外の使用し得る重合性
物質としては例えばモノマーあるいはオリゴ
マーがあり、例えば、アクリル酸又はメ
タクリル酸のアルキルエステル、2-ヒ
ドロキシエチル(メタ)アクリレート、
2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリ
レート、ジメチルアミノエチル(メタ)
アクリレート、ジエチルアミノエチル
(メタ)アクリレート、アシッドホス
ホキシエチルメタクリレート、アシ
ッドホスホキシプロピルメタアクリ
レート、グリシジルメタアクリレート
等のアクリル系モノマー、ウレタンア
クリレート、エポキシアクリレート、
ポリエステルアクリレートなどのオリ
ゴマーがあげられる。これらモノマー
またはオリゴマーは重合性物質中から
GAモノマーを差し引いた残りの使用
比率の範囲内で、本発明の目的を阻
害しない組み合わせで使用可能であ
る。

本発明において使用されるポリエステル
樹脂は、二塩基酸とグリコールの反
応により得られる可溶

12

性ポリエステル樹脂であり、二塩基酸
としては、テレフタル酸、イソフタル
酸、オルソフタル酸、アジピン酸、
セバシン酸、ナフタレンジカルボン
酸、ジフェニルジカルボン酸、ヘキサ
ヒドロフタル酸、p-オキシ安息香酸
などが挙げられ、グリコール成分とし
ては、エチレングリコール、プロピレ
ングリコール、ジエチレングリコー
ル、ネオペンセルグリコール、テトラ
メチレングリコール、トリエチレング
リコール、シクロヘキサジオール、
キシリレングリコール、ビスフェノ
ールAなどがあげられる。これら成
分を適宜組み合わせることにより得
られた、分子量5000～25,000の
ものが使用される。

このようなポリエステル樹脂をエラスト
マー成分として使用することにより、
プラスチックフィルム、金属箔に対
する密着性が向上し、更に、接着
剤組成物に適当な粘度を与えるので、
良好な作業性が得られる。

ポリエステル樹脂の好ましい使用比率
は接着剤組成物中5～60重量%、
より好ましくは10～

13

14

50重量%である。ポリエステル樹脂の使用比率が50重量%以下になるとプラスチックフィルム、金属箔に対する密着性が低下することと、接着剤組成物の粘度が低くなり過ぎ、良好な作業性が保持できなくなる。使用比率が60重量%より多くなると、モノマー等の重合性物質に対する溶解性が悪くなり、しかも接着剤組成物の粘度が高くなるので作業性が悪く好ましくない。

ポリエステル樹脂は目的によっては何種類か併用することも可能である。

本発明において使用される有機過酸化化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシド、ビネンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシド、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド等があげられるが、これらに限定されるものではない。

15

方法。

本発明において使用される還元剤としては、第3級アミン、オキシム化合物、チウラム化合物、チオ尿素誘導体、金属塩などがあげられる。第3級アミンとしては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、エチレンジエタノールアミン、N、N-ジメチルバラトルイジンなどがあげられる。オキシム化合物としては、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、アセトフェノンオキシム、P、P'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどがあげられる。チオ尿素誘導体としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、メチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、チオバルビツール酸などがあげられる。金属塩としては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、バナジルアセチルアセトナート、チタンアセチルアセトナートなどがあげられる。これら還元剤成分は目的により何種類か併用することも可能である。

17

有機過酸化化物の一般的な使用量は、接着剤組成物中0.1~20重量%であり、0.1重量%未満では硬化速度が小さく、20重量%以上では、プラスチックフィルム、金属箔に対する接着性が低下し好ましくない。

本発明に於ける有機過酸化化物の使い方は、例えば次の通りである。

- (i) 有機過酸化化物をそのまま、あるいはアセトン、酢酸エチル、1, 1, 1-トリクロルエタンなどの溶剤に溶解させるか、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートの可塑剤に分散させるかしたものをおよぼし、あらかじめ被着体に塗布しておき、次に述べる還元剤を含む組成物を塗布して反応硬化させる使用方法。
- (ii) 有機過酸化化物を重合性物質（必要に応じてポリエステル樹脂及び／又は安定剤なども溶解したもの）に溶解したものを一方の組成物とし、重合性物質と還元剤を含有する組成物（必要に応じてポリエステル樹脂及び／又は安定剤なども含む）と接触させることにより反応硬化させる

16

還元剤の一般的な使用量は接着剤組成物中0.05~15重量%であり、さらに好ましくは、0.1~10重量%である。

以上述べたように本発明の接着剤組成物はG Aモノマーおよび必要によりその他の重合性物質、可溶性ポリエステル樹脂、有機過酸化化物および還元剤を必須成分とするが、その他、表面硬化性を高める目的でパラフィンワックス、安定性を改良する目的で各種の酸化防止剤、重合禁止剤などの既に知られている添加剤を併用することも可能である。

更に目的によっては、可塑剤、充填剤、増粘剤、着色剤などを使用することも可能である。

尚、これまで述べてきた各成分の使用割合の重量%は、最終的に接着剤として作用する組成物全体の中の比率である。つまり、二液に分かれている場合、それら二液を合計したものの中の比率である。

以上、前記の如く、本発明の接着剤組成物は一種類で、プラスチックフィルム、金属箔、紙、布

18

などの接着が可能であり、しかも従来接着の比較的困難であったポリエステルフィルム、アルミ箔に対して強い剝離強度を示すと同時に、耐熱劣化性、耐湿劣化性、広い温度範囲に於ける接着性に優れ、かつ柔軟性に富んだ高性能な新規な接着剤を提供するものであり、生産性の向上など産業上大きく貢献するものである。

(実施例)

本発明を実施例により更に説明する。

実施例-1

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（但し $\bar{n}=9$ ）245g、メタクリル酸メチル（以後MMAと略す）245g、極限粘度0.73、分子量20,000~25,000、熔融粘度700ポイズの市販のポリエステル樹脂（商品名、パイロン500 東洋紡績株式会社製、以後PET-500と略す）260g、融点約50℃のパラフィン4.5gを加え50℃にて溶解し、均一な粘度約3000cps（B型粘度計、25℃）の粘稠液を得た。この粘稠液を2等分し、一方の粘稠液に有機過酸化物ク

メンハイドロパーオキサイド18.5g、重合禁止剤ハイドロキノンモノメチルエーテル0.75g、メタクリル酸12gを加え、組成物No1-Aを作り、2等分したもう一方の粘稠液に還元剤成分であるテトラメチルチオ尿素5.2gを加え、組成物No1-Bを作った。

組成物No1-A/No1-Bを1対1の比率で混合し、被着体（10cm×10cm）に接着剤の厚さが約50μmになる様均一に塗布し、厚さ3mmのポリエチレン板の間にはさみ、1kgの荷重を乗せ、23℃、50%RHの恒温恒湿室で2時間養生した。その後、25mm幅に切断し、剝離速度50mm/minでインストロン引張り試験機により180度剝離強度を測定した結果、ポリエステルフィルム/ポリエステルフィルムの組み合わせで、4.5kg/25mm、アルミ箔/アルミ箔の組み合わせで4.5kg/25mmと従来の接着剤ではとうてい考えられなかった強い剝離強度が得られた。

尚、初期硬化は15分で達成された。またNo1-A/No1-Bを1対1で混合し、直径38mm、

19

厚さ2mmの硬化物を作り、手で折り曲げた所、折れることがなく、力を除くと再び元の状態までもどり、従来の反応型アクリル系接着剤には見られない柔軟性を示した。

その他各種被着体に対する接着性能を表-1にまとめて示したが、いずれの被着体に対しても優れた接着性能を示している。

実施例-2

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（但し $\bar{n}=23$ ）245g、MMA245g、極限粘度0.73、分子量18,000~20,000、熔融粘度3000ポイズの市販ポリエステル樹脂（商品名、パイロン103、東洋紡績株式会社製、）260g、融点約50℃のパラフィン4.5gを加え50℃にて溶解し、均一な粘度約12,000cps（B型粘度計、25℃）の粘稠液を得た。この粘稠液を2等分し、実施例-1と同様に、ベンゾイルパーオキサイド18.5g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.75gを加え、組成物No2-Aを作り、2等分したもう一方の粘稠液にN、N-

20

ジメチルバラトルイジン7.5gを添加し、組成物No2-Bを作った。

実施例-1と同様にポリエステルフィルム/ポリエステルフィルムの組み合わせで剝離強度を測定したところ、4.2kg/25mmという強い剝離強度が得られた。

その他各種被着体に対する接着性能を表-1にまとめて示した。

実施例-3

フェノキシポリエチレングリコールアクリレート（但し $\bar{n}=6$ ）245g、MMA245g、実施例-1と同一なポリエステル樹脂PET-500260g、融点約50℃のパラフィン4.5gを加え、50℃にて溶解し均一な粘度約2800cps（B型粘度計、25℃）の粘稠液を得た。この粘稠液を2等分し、一方の粘稠液にクメンハイドロパーオキサイド18.5g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.75g、メタクリル酸12gを加え、組成物No3-Aを作り、2等分したもう一方の粘稠液に10%ナフテン酸銅2g、エチレンチ

21

22

オ尿素5.2gを添加し、組成物№3-Bを作った。実施例-1と同様に、ポリエステルフィルム／ポリエステルフィルムの組み合わせで、剥離強度を測定したところ4.1kg/25mmという強い剥離強度が得られた。その他各種接着体に対する接着性能を表-1にまとめて示した。

実施例-4

実施例-1にて製造した№1-A/№1-Bを使用し、実施例-1と同様な接着方法で、ポリエステルフィルム／綿帆布の接着試験片を作り60℃、95%RH下に於ける耐湿劣化性、110℃に於ける耐熱劣化性を測定した。その結果を表-2に示すが、本発明の組成物では両試験に於いても接着強度の低下が見られず、耐熱劣化試験に於てはむしろ接着強度が高くなっており、非常に優れた性能を有していることがわかる。

尚、比較としてポリエステルフィルム／紙、ポリエステルフィルム／布などの接着に使用される市販のクロブレンゴム系溶剤タイプ接着剤№7の接着性能を評価したが、耐湿劣化性、耐熱劣化

性とも300時間後には接着強度がゼロとなり、表-2に示すとおり本発明の接着剤組成物に比較し著しく性能の劣ることが判明した。

実施例-5

実施例-1にて製造した№1-A/№1-Bを使用し、実施例-1と同様な接着方法で、ポリエステルフィルム／綿帆布の接着試験片を作り、±1℃にコントロールされた所定温度の恒温槽内に30分間静置し、同温度に於て剥離強度を測定した結果、従来の接着剤ではとうてい考えられなかった広い温度範囲で良好な接着性を示すことが判明した。

尚、比較として実施例-4と同一な市販のクロブレンゴム系接着剤№7を評価したが、本発明の接着剤に比較し、著しく性能の劣ることが確認された。

結果はまとめて表-3に示す。

実施例-6

実施例-1にて製造した№1-A/№1-Bを使用し、実施例-1と同様な接着方法で、塩ビフ

2 3

ィルム／塩ビフィルム、ポリアリレートフィルム／ポリアリレートフィルム、レーヨン布／レーヨン布、綿帆布／綿帆布、ステンレス箔／ステンレス箔、鉄箔／鉄箔などの組み合わせにつき剥離強度を測定した結果、比較例として同時に試験を行った比較例-1の№4-A/№4-Bに比べ、いずれの組み合わせについても、本発明の接着剤組成物№1-A/№1-Bの方が良好な強度を示した。尚強度の測定は実施例-1と同様な方法で行なった。

結果はまとめて表-4に示す。

比較例-1

MMA 24.5g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 24.5g、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（米国、B. F. Goodrich社製、ハイカー1072）100g、融点約50℃のパラフィン4.0gを加え、50℃にて溶解し、均一な粘度約3500cps（B型粘度計、25℃）の粘稠液を得た。この粘稠液を2等分し、一方の粘稠液にクメンハイドロパーオキサイド15.5g、ハイドロキノンモ

2 4

ノメチルエーテル0.6g、メタクリル酸1.0gを加え組成物№4-Aを作り、2等分したもう一方の粘稠液にテトラメチルチオ尿素4.3gを添加し、組成物№4-Bを作った。

実施例-1と同様に接着したポリエステルフィルム／ポリエステルフィルムの組み合わせで剥離強度を測定したところ、殆んど強度はゼロであった。その他の被着体については、紙／紙では紙破となり、本発明の接着剤と差はなかったが、アルミ箔／アルミ箔、ポリエステルフィルム／綿帆布、アルミ箔／綿帆布の組み合わせでの接着強度は本発明の組成物に比較して著しく劣る。更に硬化物の柔軟性につき実施例-1と同様な方法で硬化物を作り、手で曲げたところ折れてしまい、本発明の組成物のような柔軟性は得られなかった。

結果はまとめて表-1に示す。

比較例-2

MMA 24.5g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 24.5g、PBT-500 260g、融点約50℃のパラフィン4.5gを加え、50℃に

2 5

2 6

て溶解し、均一な粘度約3400cps（B型粘度計、25℃）の粘稠液を得た。この粘稠液を2等分し、一方の粘稠液にクメンハイドロパーオキサイド18.5g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.75g、メタクリル酸12部を加え組成物No 5-Aを作り、2等分したもう一方の粘稠液にテトラメチルチオ尿素5.2gを添加し、組成物No 5-Bを作った。

実施例-1と同様にポリエステルフィルム／ポリエステルフィルムの組み合わせで剥離強度を測定したところ、0.2kg/25mmと本発明の組成物に比較し、低い値の強度しか示さなかった。その他の被着体に対する接着性も比較例-1と同様、紙／紙の接着を除き、本発明の組成物に比較し、著しく劣る結果であった。

結果はまとめて表-1に示す。

比較例-3

MMA 360gにPBT-500を192g加え50℃にて溶解後、室温迄冷却した粘稠液にメタクリル酸102g、トリス（ジメチルアミノメ

チル）フェノール102g、シアヌル酸トリアリル37g、ジメチルパラトルイジン6.4gを添加し、均一な粘稠液No 6-Bを作った。ポリメタクリル酸メチル5部、ベンゾイルパーオキサイド5gを酢酸エチル100gに溶解した均一溶液No 6-Aを作った。

No 6-Aをあらかじめポリエステルフィルムに均一に塗布し、室温下で酢酸エチルを飛ばした後、前記No 6-Bを別のポリエステルフィルムに50μmになる様に塗布したものと重ね合せ、実施例-1と同一条件で接着し、剥離強度を測定したところ、0.4kg/25mmと本発明の組成物に比較し、低い値の強度しか示さなかった。その他の被着体に対する接着性も比較例-1と同様な傾向で本発明の組成物に比較し、著しく劣る結果であった。

尚、異種被着体の組み合わせのとき、No 6-Aはポリエステルフィルム、アルミ箔側に塗布した。

実施例-7

メトキシジエチレングリコールメタクリレート490g、実施例-1と同一のポリエステル樹脂

27

PBT-500 260g、融点約50℃のパラフィン4.5gを加え、50℃にて溶解し、均一な粘度約4000cps（B型粘度計25℃）の粘稠液を得た。この粘稠液を2等分し、一方の粘稠液にクメンハイドロパーオキサイド18.5g、ジエチルアミノエチルメタクリレート6g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.75gを加え組成物No 8-Aを作り、2等分したもう一方の粘稠液に還元剤成分であるテトラメチルチオ尿素5.2g、10%ナフテン酸銅2gを添加し、組成物No 8-Bを作った。実施例-1と同様にポリエステルフィルム／ポリエステルフィルムの組み合わせで剥離強度を測定したところ、3.9kg/25mmという強い剥離強度が得られた。

その他の各種被着体に対する接着性を表-1にまとめて示した。

29

28

表 - 1

	テスト №	柔軟性	剥 離 強 度 (kg / 25 mm)				
			ポリエステルフィルム / ポリエステルフィルム	アルミ箔 / アルミ箔	クラフト紙 / クラフト紙	ポリエステルフィルム / 綿帆布	アルミ箔 / 綿帆布
実 施 例	1 - A / 1 - B	○	4.5	4.5	紙 破	4.6	4.5
	2 - A / 2 - B	○	4.2	4.1	紙 破	4.2	4.2
	3 - A / 3 - B	○	4.1	4.1	紙 破	4.1	4.1
	8 - A / 8 - B	○	3.8	4.1	紙 破	4.0	4.2
比 較 例	4 - A / 4 - B	×	0	1.2	紙 破	0	1.1
	5 - A / 5 - B	×	0.2	1.4	紙 破	0.3	1.4
	6 - A / 6 - B	×	0.4	1.4	紙 破	0.5	1.3

被着体 ポリエステルフィルム : JIS C2318 - 1975規定の188番使用
 アルミ箔 : JIS H4160 - 1984規定のIN30 厚さ60μmのものの使用
 クラフト紙 : JIS P3401 - 1979規定のMS-81使用
 綿帆布 : JIS L3102 - 1978規定の9号綿帆布使用

柔軟性 直径3.8mm、厚さ2mmの硬化物を作り、24時間後、手で折り曲げ折れるか否か判定。

○ : 折れない

× : 折れる

3 0

表 - 2

項 目	テ ス ト №	ブ ラ ン ク	100 時間後	300 時間後
耐湿劣化性	実施例 - 4 (No1-A/No1-B)	4.5	4.5	4.4
	比較例 (接着剤No7)	1.0	0.1	0
耐熱劣化性	実施例 - 4 (No1-A/No1-B)	4.5	5.1	5.6
	比較例 (接着剤No7)	1.0	0	0

(単位 kg / 25 mm)

被着体 :

ポリエステルフィルム / 綿帆布 (詳細は前記記載)

ブランク :

10cm×10cmのポリエステルフィルムに接着剤の厚みが50μmになるように塗布し、綿帆布を重ねた後、厚さ3mmのポリエチレン板 (ゴム系接着剤の場合は直径3mmの穴あきポリエチレン板) の間にはさみ1kgの荷重をかけ23℃、50%RHの恒温恒湿室で24時間養生する。その後25mm幅に切断し、インストロン引張り試験機にて、剥離速度50mm/minで剥離強度を測定。

耐湿劣化性 :

上記ブランクと同条件で作製した試験片 (幅25mm、長さ10cm) を60℃、95%RHの恒温恒湿槽にそれぞれ100、300時間静置し、取り出し後23℃、50%RHの恒温恒湿室で30分間放置し、温度を下げた後、ブランクと同一条件で剥離強度測定。

3 2

3 1

耐熱劣化性：

上記ブランクと同条件で作製した試験片（幅25mm、長さ10cm）を110℃の恒温槽にそれぞれ100、300時間静置し、取り出し後23℃、50%RHの恒温恒湿室で30分間放置し、温度を下げた後、ブランクと同条件で剥離強度を測定。

表 - 3

測定温度	0℃	23℃	45℃	70℃	90℃
実施例 - 5 (No. 1-A/No. 1-B)	6.3	4.8	4.0	1.5	1.2
比較例 (接着剤 No. 7)	0	0.8	1.4	1.2	0.9

(単位 kg/25mm)

表 - 4

被着体	実施例 - 6 (No. 1-A/No. 1-B)	比較例 - 1 (No. 4-A/No. 4-B)
塩ビフィルム同志	3.8	0.6
ポリアクリレート フィルム同志	4.7	0.2
レーヨン布同志	1.8	0.5
綿帆布同志	10.6	4.2

(単位 kg/25mm)

特許出願人

電気化学工業株式会社

3 3

3 4

手続補正書

昭和60年1月29日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第269647号

2. 発明の名称

接着剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

名称 (329) 電気化学工業株式会社

代表者 篠原 晃



4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の

詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

(2) 明細書第8頁第2行の

「 $\text{CH}_2 = \text{CR}_1 - \text{CO} \left(\text{COCH}_2\text{CHR}_2 \right)_n \text{OR}_3$ 」を方式
審査「 $\text{CH}_2 = \text{CR}_1 - \text{CO} \left(\text{OCH}_2\text{CHR}_2 \right)_n \text{OR}_3$ 」と訂正する。

(3) 明細書第8頁第14行の「耐久性の」を「耐久性が」と訂正する。

(4) 明細書第10頁第5行の

「 $\text{CH}_2 = \text{CR}_1 - \text{CO} \left(\text{COCH}_2\text{CHR}_2 \right)_n \text{OR}_3$ 」を「 $\text{CH}_2 = \text{CR}_1 - \text{CO} \left(\text{OCH}_2\text{CHR}_2 \right)_n \text{OR}_3$ 」と訂正する。

(5) 明細書第14頁第20行の「好ましは」を「好ましくは」と訂正する。

(6) 明細書第21頁第12行の「3000ボズ」を「3000ボイズ」と訂正する。

(7) 明細書第32頁第12行の「50mm/1min」を「50mm/min」と訂正する。

(8) 明細書第34頁の表-4を次のとおり訂正する。

被着体	実施例 - 6 (No. 1-A/No. 1-B)	比較例 - 1 (No. 4-A/No. 4-B)
塩ビフィルム同志	3.8	0.6
ポリアクリレート フィルム同志	4.7	0.2
レーヨン布同志	1.8	0.5
綿帆布同志	10.6	4.2

(2)

特許請求の範囲

一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CHR}_2)_n\text{OR}_3$ (但し
 R_1 および R_2 は水素またはメチル基、 R_3 は水素
 または1～4個の炭素原子を有するアルキル基、
 またはフェニル基、または炭素数1～4個のアル
 キル置換基を有するフェニル基、 n は2～27の
 整数を表わす) で示される重合性モノマー、可溶
 性ポリエステル樹脂、有機過酸化物および還元剤
 を含むことを特徴とする接着剤組成物。

手続補正書

昭和60年5月20日

特許庁長官 志賀 学 殿



1. 事件の表示

昭和59年特許願第269647号

2. 発明の名称

接着剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

名称 (329) 電気化学工業株式会社

代表者 篠原 晃

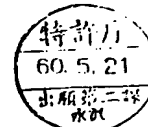


4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

明細書第34頁の表-4(昭和60年1月29
 日付手続補正書第2頁)を次のとおり訂正する。

方式
審査

被 着 体	実施例 - 6 (/61-A / /61-B)	比較例 - 1 (/64-A / /64-B)
塩ビフィルム同士	3.8	0.6
ポリアリレートフィルム同士	4.7	0.2
レーヨン布同士	1.8	0.5
綿帆布同士	10.6	4.2
ステンレス箔同士	1.4	0.2
鉄箔同士	3.3	0.4